

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001093538 A**

(43) Date of publication of application: **06.04.01**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21) Application number: **11271600**

(22) Date of filing: **27.09.99**

(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO
LTD TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **MATSUNO MASANORI
MORITA YOSHIKAZU
SAITO MINORU
TAKAHASHI TAKESHI
YATSUGAMI YUICHI**

**(54) STAINLESS STEEL CRYOGENIC FUEL CELL
SEPARATOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a separator for a cryogenic fuel cell with improved acid-proof and conductive properties, by inserting acid-proof coating to form conductive coating on stainless steel substrate surface.

SOLUTION: The separator for a cryogenic fuel cell is

based on stainless steel, the acid-proof coating selected from group consisting of Ta, Zr, Ni, Ti, Ni-Cr alloy is formed on substrate surface, and the conductive coating selected from group consisting of Au, Pt, Pd, is formed on the acid-proof coating. Since the conductive coating is provided by inserting the acid-proof coating even if the conductive coating is thinner, elusion of metal ion from the stainless steel substrate is prevented.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-93538

(P2001-93538A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ページ(参考)

H 0 1 M 8/02
8/10

H 0 1 M 8/02
8/10

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-271600

(22)出願日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(74)代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ステンレス鋼製低温型燃料電池用セパレータ

(57)【要約】

【目的】 耐酸性皮膜を介して導電性皮膜をステンレス鋼板基材表面に形成することにより、耐酸性及び導電性を改善した低温型燃料電池用セパレータを得る。

【構成】 この低温型燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼を基材とし、基材表面にTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上にAu, Pt, Pdから選ばれた導電性皮膜が形成されている。

【効果】 耐酸性皮膜を介して導電性皮膜を設けているので、導電性皮膜を薄くしてもステンレス鋼板基材から金属イオンが溶出することが防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼を基材とし、基材表面にTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上にAu, Pt, Pdから選ばれた導電性皮膜が形成されているステンレス鋼製低温型燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池を始めとする低温で稼動する燃料電池のステンレス鋼製セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池のなかでも、固体高分子型の燃料電池は、100℃以下の温度で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。また、各部材が固体からなるため、構造が簡単でメンテナンスが容易であり、振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。更に、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率が高く、騒音が小さい等の長所を備えている。これらの長所から、電気自動車搭載用としての用途が検討されている。ガソリン自動車と同等の走行距離を出せる燃料電池を自動車に搭載できると、NO_x, SO_xの発生がほとんどなく、CO₂の発生が半減する等、環境に対して非常にクリーンな動力源になる。固体高分子型燃料電池は、分子中にプロトン交換基をもつ固体高分子樹脂膜がプロトン伝導性電解質として機能することを利用したものであり、他の形式の燃料電池と同様に固体高分子膜の一侧に水素等の燃料ガスを流し、他側に空気等の酸化性ガスを流す構造になっている。

【0003】 具体的には、固体高分子膜1は、図1に示すように両側に空気電極2及び水素電極3が接合され、それぞれガスケット4を介してセパレータ5を対向させている。空気電極2側のセパレータ5には空気供給口6、空気排出口7が形成され、水素電極3側のセパレータ5には水素供給口8、水素排出口9が形成されている。セパレータ5には、水素g及び酸素又は空気oの導通及び均一分配のため、水素g及び酸素又は空気oの流動方向に延びる複数の溝10が形成されている。また、発電時に発熱があるため、給水口11から送り込んだ冷却水wをセパレータ5の内部に循環させた後、排水口12から排出させる水冷機構をセパレータ5に内蔵させている。

【0004】 水素供給口8から水素電極3とセパレータ5との間隙に送り込まれた水素gは、電子を放出したプロトンとなって固体高分子膜1を透過し、空気電極2側で電子を受け、空気電極2とセパレータ5との間隙を通過する酸素又は空気oによって燃焼する。そこで、空気電極2及び水素電極3に接触する各セパレータ5、5から電流を取り出し、負荷を接続するとき、電力を取り出すことができる。燃料電池は、1セル当りの発電量が極

く僅かである。そこで、図1(b)に示すようにセパレータ5、5で挟まれた固体高分子膜を1単位とし、複数のセルを積層することによって取出し可能な電力量を大きくしている。多数のセルを積層した構造では、空気電極2及び水素電極3と各セパレータ5、5との接触抵抗が発電効率に大きな影響を及ぼす。発電効率を向上させるためには、導電性が良好で、空気電極2及び水素電極3との接触抵抗の低いセパレータが要求され、リン酸型燃料電池と同様に黒鉛質のセパレータが使用されている。

【0005】 黒鉛質のセパレータは、黒鉛ブロックを所定形状に切り出し、切削加工によって各種の孔や溝を形成している。そのため、材料費や加工費が高く、全体として燃料電池の価格を高騰させると共に、生産性を低下させる原因になっている。しかも、材質的に脆い黒鉛でできたセパレータでは、振動や衝撃が加えられると破損する虞れが大きい。そこで、プレス加工やパンチング加工等によって金属板からセパレータを作ることが特開平8-180883号公報で提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 酸素又は空気oが通過する空気電極2側は、酸性度がpH2~3の酸性雰囲気にある。このような強酸性雰囲気に耐え、しかもセパレータに要求される特性を満足する金属材料は、これまでのところ実用化されていない。たとえば、強酸に耐える金属材料としてステンレス鋼等の耐酸性材料が考えられ、本発明者等もステンレス鋼を基材に使用したセパレータを特開平11-121018号公報で紹介している。ステンレス鋼は、表面に形成した強固な不動態皮膜によって耐酸性を呈するものであるが、不動態皮膜によって表面抵抗や接触抵抗が高くなり、接触部分で多量のジュール熱が発生し、大きな熱損失となり、燃料電池の発電効率を低下させる。また、燃料電池雰囲気ではステンレス鋼表面から金属イオンが若干溶出する。溶出した金属イオンが高分子膜に侵入するとプロトンの輸送効率を低下させる。これによっても、燃料電池の発電効率が低下する。

【0007】 ステンレス鋼に耐酸性に優れたAu, Pt, Pd等の厚膜めっきを施すとき、金属イオンの溶出が抑制される。Au, Pt, Pd等のめっき層は、接触抵抗を下げる上でも有効である。しかし、厚膜めっきは、高価なAu, Pt, Pd等を多量に消費し、セパレータのコストを上昇させるため、実用的な解決策とはいえない。コスト上昇を抑制するためAu, Pt, Pd等のめっき厚みを単に薄くすると、金属イオンの溶出が十分に抑制されず、まためっき層の部分的剥離により接触抵抗が増加する傾向がみられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属イオンの溶出抑制や接触抵抗の低下に有効なAu, Pt, Pd等

の導電性皮膜を施すことを前提にし、燃料電池雰囲気において優れた耐酸性を呈する皮膜をステンレス鋼との界面に介在させることにより、高価なAu, Pt, Pd等の導電性皮膜を薄くしても、金属イオンの溶出が抑制され、接触抵抗が低い低温型燃料電池用セパレータを提供することを目的とする。本発明の低温型燃料電池用セパレータは、その目的を達成するため、ステンレス鋼を基材とし、基材表面にTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上にAu, Pt, Pdから選ばれた導電性皮膜が形成されていることを特徴とする。

【0009】

【作用】ステンレス鋼板は、製造過程で熱間圧延等の熱的加工を受けており、鋼板表面に酸化物層（スケール層）が形成されている。スケール層の直下には、耐酸性に悪影響を及ぼすCr欠乏層が生じている。なかでも、焼鈍等の熱処理が施されたステンレス鋼板では、鋼材からスケール層へのCr拡散が進行しているためCr欠乏層の影響が大きくなる。酸化物層はステンレス鋼板製セパレータを積層した状態で接触抵抗に起因したジュール熱を増加させ、変質した表面層は金属イオンの溶出を助長し、何れも燃料電池の発電効率に悪影響を及ぼす。

【0010】接触抵抗の増加及び金属イオンの溶出は、ステンレス鋼表面にAu, Pt, Pd等の導電性皮膜を施すことにより抑制できる。しかし、Au, Pt, Pd等の導電性皮膜をステンレス鋼表面に直接設ける場合には、前述したように厚膜の導電性皮膜が必要とされる。そこで、本発明においては、Au, Pt, Pd等の導電性皮膜の膜厚を薄くしても十分な低接触抵抗及び金属イオン溶出防止効果が確保されるように、ステンレス鋼表面とAu, Pt, Pd等の導電性皮膜との間にTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜を介在させている。

【0011】耐酸性皮膜として使用されるTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金は、何れも過酷な腐食雰囲気においても優れた耐酸性を呈し、ステンレス鋼基材を保護するバリア層として有効に作用する。この耐酸性皮膜を介在させるとき、その上に形成されるAu, Pt, Pd等の導電性皮膜を薄くしても金属イオンの溶出がなく、燃料電池用セパレータに要求される低接触抵抗のステンレス鋼板となる。

【0012】

【実施の形態】基材となるステンレス鋼としては、酸性及び非酸性雰囲気中の酸による腐食に耐えることが必要であり、オーステナイト系、二相系、フェライト系等のステンレス鋼が使用される。オーステナイト系ステンレス鋼としては、14～35重量%のCr濃度及び5～60重量%のNi濃度をもち、たとえばC：0.008～0.2重量%、Si：0.05～5.0重量%、Mn：0.1～5.0重量%、Ni：5.0～60重量%

%、Cr：14～35重量%を含む組成をもつものが使用される。二相系ステンレス鋼としては、17～35重量%のCr濃度及び2～60重量%のNi濃度をもち、たとえばC：0.008～0.2重量%、Si：0.05～5.0重量%、Mn：0.1～5.0重量%、Ni：2.0～60重量%、Cr：17～35重量%を含む組成をもつものが使用される。フェライト系ステンレス鋼としては、20～35重量%のCr濃度をもち、たとえば、C：0.001～0.3重量%、Si：0.02～5.0重量%、Mn：0.5～5.0重量%、Cr：20～35重量%を含む組成をもつものが使用される。

【0013】基材の耐酸性を更に高めるため、Mo, Cu, N等の1種又は2種以上を添加しても良い。すなわち、単位面積当りの電流値を上げて出力密度を増加させる燃料電池では、pHが低下することから、より耐酸性に優れたステンレス鋼基材が必要になる。そこで、Mo：0.2～7重量%、Cu：0.1～5重量%、N：0.02～0.5重量%の1種又は2種以上を添加することにより耐酸性を改善する。また、場合によっては、少量のTi, Nb, Zr等の添加によっても耐酸性を高めることができる。

【0014】耐酸性皮膜の形成に先立ってステンレス鋼板を前処理し、表面変質層や酸化皮膜を除去することが好ましい。表面変質層や酸化皮膜を除去する前処理としては、代表的なものに酸洗法がある。酸洗条件は鋼種によって適正条件が異なるが、ステンレス鋼の酸洗はスケール直下にある素地の溶解によって進行するため、酸化剤を添加した酸が使用される。酸洗処理液に硝酸とフッ酸との混酸を用いたフッ硝酸酸洗が短時間で処理可能であることから広く採用されており、本発明においても好適である。酸洗処理条件には、たとえば「ステンレス鋼便覧」第3版（ステンレス協会編）第1133頁に記載されている条件が採用される。すなわち、処理液組成はフッ酸1～5%＋硝酸5～20%、処理温度は常温から60℃の範囲が適切である。また、酸洗方式としては、浸漬法が簡便で効果的である。ステンレス鋼表面に付着していたスケールやCr欠乏層がフッ硝酸酸洗で除去され、均一で薄い酸化皮膜がステンレス鋼表面に形成される。薄い酸化皮膜の形成により耐酸性が向上し、酸洗前に比較して接触抵抗も小さくなる。

【0015】前処理されたステンレス鋼に、Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜がスパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法や熱CVD、プラズマCVD等のCVD法、電気めっき、有機溶媒溶液を用いためっき等により設けられる。たとえば、スパッタリング法では、0.1～10Paの圧力に維持した不活性ガスをグロー放電させることによって生成した正イオンをターゲット（陰極）に衝突させ、ターゲットから弾き飛ばされた原子をステンレス鋼基板上に

堆積させることにより皮膜を形成する。イオンプレーティング法では、数kV以上で加速された電子ビームの照射により蒸着用材料を蒸発させ、蒸発粒子をイオン化することによりステンレス鋼基板と蒸着皮膜との密着性を向上させる。Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜は、特に耐酸性に優れており、燃料電池のセパレータが曝される低pH環境においても十分に耐え得る。そのため、Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜でステンレス鋼板表面を被覆することにより、ステンレス鋼の溶解が防止される。耐酸性確保に有効なTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜の膜厚は、ステンレス鋼表面を完全に覆う程度に設定され、0.1 μ m以上が好ましい。

【0016】耐酸性皮膜を形成した後、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法、電気めっき等でAu, Pt, Pd等の導電性皮膜が形成される。たとえば、スパッタリングでは、Au, Pt, Pd等のターゲットに対しAr等の希ガスイオンを衝突させ、ターゲットから金属原子を弾き出し、耐酸性材料で被覆したステンレス鋼基板上に堆積させる。スパッタリング条件は、特に貴金属であるという制約はなく、通常条件が採用される。ただし、Au, Pt, Pd等をターゲットに使用することから、ターゲットからステンレス鋼基板までの距離を可能な限り短くして付着効率を上げることが好ましい。電気めっき法でAuめっきする場合には、たとえばシアン化金カリウム浴が使用される。電気めっき法でPtめっきする場合には、ジニトロジアミン白金塩浴、テトラニトロ白金酸カリウム塩浴等のめっき浴が使用される。ジニトロジアミン白金塩浴は、利用効率が良く好適である。Pdめっきは、Pd地金がAuの1/2~1/3であり、しかもAuに匹敵する電気接触抵抗及び耐食性を呈することから、コスト低減を考慮した場合に有効なめっきである。Au, Pt, Pd等のめっき金属は、導電性が良く、耐酸性にも優れているため、燃料電池のセパレータが曝される低pH環境においても極薄い膜厚で十分な低接触抵抗を維持する。ここで、ステンレス鋼板からの金属イオンの溶出が耐酸性皮膜で防止されているため、導電性皮膜は、専ら接触抵抗を低下させる機能をもっていれば十分である。したがって、ステンレス鋼板にAu, Pt, Pd等の皮膜を直接形成する場合と異なり、導電性皮膜を十分に薄く（具体的には0.1 μ m以下）でき、高価なAu, Pt, Pd等の消費量を少なくしてコストの上昇が抑えられる。更には、導電性皮膜を島状に形成しても、燃料電池用セパレータに要求される接触抵抗の低下が図られる。

【0017】導電性皮膜は、耐酸性皮膜に連続して形成することが好ましい。たとえば、耐酸性皮膜形成用ターゲット及び導電性皮膜形成用ターゲットをセットしたスパッタリング装置の真空チャンバにステンレス鋼板を装

入し、耐酸性皮膜形成用ターゲットを用いたスパッタリングを所定時間継続した後で、導電性皮膜形成用ターゲットを用いたスパッタリングに切り替えるとき、耐酸性皮膜及び導電性皮膜が連続して形成される。このように、同じ真空チャンバで耐酸性皮膜及び導電性皮膜を形成するとき、真空を破らないで処理できることから工程的、コスト的に有利であることは勿論、耐酸性皮膜の表面に酸化皮膜が生成することが抑えられ、耐酸性皮膜に対する導電性皮膜の密着性が向上する。その結果、加工性にも優れたセパレータ用ステンレス鋼板が得られる。

【0018】

【実施例】ステンレス鋼基材として、SUS316L BA仕上げ材（C：0.02重量%，Si：0.56重量%，Mn：1.7重量%，Ni：12.9重量%，Cr：17.3重量%，Mo：2.4重量%，Cu：0.09重量%）を使用した。ステンレス鋼板を脱脂し、10% HCl水溶液に2秒浸漬する酸洗を施した。次いで、Taをターゲットとして配置した真空チャンバに酸洗後のステンレス鋼板を装入した。流量300 sccmでArガスを流し、メインバルブを調節して真空チャンバの雰囲気圧を真空度 6×10^{-2} Paに維持した。次いで、陰極スパッタリングを10分間継続してステンレス鋼表面の酸化膜を除去した後、陽極スパッタリングに切り替えてTa基板を5分間スパッタリングした。その結果、ステンレス鋼板の表面に膜厚1 μ mのTa皮膜が形成された。Ta皮膜を形成した後、真空チャンバ内のターゲットをAuに切り替え、膜厚0.03 μ mのAuめっき層をTa皮膜の上に設けた。

【0019】Ta皮膜及びAu皮膜が形成されたステンレス鋼板から試験片を切り出し、耐酸性試験及び接触抵抗試験に供した。比較のため、無垢のステンレス鋼板、Ta皮膜のみを形成したステンレス鋼板及びAu皮膜のみを形成したステンレス鋼板についても同様に試験した。耐酸性試験では、浴温90℃、pH2の硫酸水溶液に168時間浸漬し、浸漬前後の重量変化から試験片の腐食減量を測定した。接触抵抗試験では、試験片に荷重10 kg/cm²でカーボン電極材を接触させ、両者間の接触抵抗を測定した。

【0020】表1の調査結果にみられるように、Ta皮膜のある基材（試験番号2, 3）では腐食減量が実質的にゼロであった。他方、無垢のステンレス鋼基材（試験番号1）では金属イオンが溶出しており、金属イオンの溶出はAu皮膜のみを形成した場合（試験番号4）にも検出された。しかし、Ta皮膜のみを設けた基材（試験番号2）では、接触抵抗が高く、燃料電池用セパレータとして多数を重ね合せたときにジュール熱による損失が大きくなることが予想された。これに対して、Ta皮膜及びAu皮膜を形成した場合（試験番号3）には接触抵抗が大幅に下がっており、燃料電池用セパレータとしての要求特性を十分に満足することが判った。しかも、T

a皮膜を介して形成されたAu皮膜はステンレス鋼基材に対する密着性が良好で、穿孔、曲げ加工等によってステンレス鋼板をセパレータ形状に加工してもステンレス鋼基材からTa皮膜及びAu皮膜が剥離しなかった。し

たがって、成形後のセパレータにおいても、表1に示す優れた低接触抵抗及び耐酸性が維持された。

【0021】

表1：皮膜構成が接触抵抗及び腐食減量に及ぼす影響

試験番号	ステンレス鋼基材	Ta皮膜 μm	Au皮膜 μm	接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐食減量 g/m^2
1	SUS316L	—	—	136	0.119
2		1	—	256	0
3		1	0.03	3.06	0
4		—	0.03	3.01	0.020

腐食減量は、pH2の希硫酸溶液に168時間浸漬した後の値で示す。

【0022】

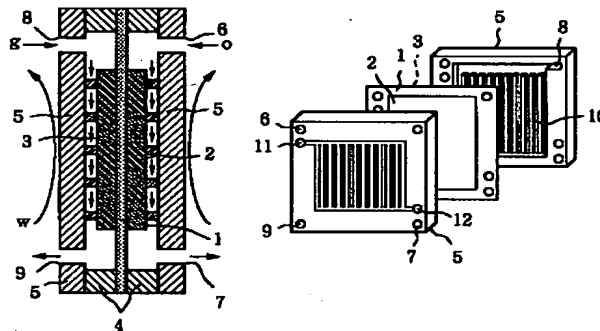
【発明の効果】以上に説明したように、本発明のセパレータは、基材として使用するステンレス鋼板に耐酸性皮膜を介して導電性皮膜を形成しているのので、燃料電池の強酸性雰囲気中に曝された場合でも金属イオンの溶出がなく、ジュール発熱による損失の原因である接触抵抗を十分低い値に抑えている。そのため、多数のセルを積層した構造をもつ低温型燃料電池用のセパレータとして使用

するとき、強酸性雰囲気においても腐食が少ない優れた耐久性を示すと共に、多数のセルを積層したときに発生しがちな熱損失やプロトンの輸送効率低下を抑制し、発電効率の高い燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の固体高分子膜を電解質として使用した燃料電池の内部構造を説明する断面図(a)及び分解斜視図(b)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 守田 芳和
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 斎藤 実
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 高橋 剛
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 八神 裕一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CC03 CC08 EE02
EE08 EE12